

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-117898

(43)Date of publication of application : 19.04.2002

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 4/62

(21)Application number : 2001-237703

(71)Applicant : WILSON GREATBATCH LTD

(22)Date of filing : 06.08.2001

(72)Inventor : GAN HONG  
TAKEUCHI ESTHER S

(30)Priority

Priority number : 2000 669936 Priority date : 26.09.2000 Priority country : US

**(54) NON-AQUEOUS ORGANIC ELECTROLYSIS LIQUID FOR ELECTRIC DISCHARGE IN LOW TEMPERATURE OF RE-CHARGEABLE ELECTROCHEMISTRY BATTERY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve an electric charge/discharge performance in a low temperature of a lithium ion battery.**SOLUTION:** The lithium ion battery is activated with a mixture of a solvent system consists of dialkyl carbonate and annular carbonate. Preferably, it is activated by balanced 4 element solvent system, which consists of 4 element mixtures of dimethyl-carbonate, diethyl-carbonate, ethyl-methyl-carbonate, and ethylene carbonate, which have a balanced ratio of dimethyl-carbonate, diethyl-carbonate, and ethyl-methyl-carbonate. The lithium ion battery activated with this electrolysis liquid has the good room-temperature cycle characteristic and an excellent low-temperature electric discharge action.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-117898

(P2002-117898A)

(43) 公開日 平成14年4月19日 (2002.4.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
			D
4/58		4/58	
4/62		4/62	Z
審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 21 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-237703(P2001-237703)

(22) 出願日 平成13年8月6日 (2001.8.6)

(31) 優先権主張番号 09/669936

(32) 優先日 平成12年9月26日 (2000.9.26)

(33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 594066785

ウィルソン グレイトバッチ リミテッド  
アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14031、  
クラレンス、ワーリー ドライヴ 10、  
000

(72) 発明者 ホン カン

アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14051、  
イースト アムハースト、オデッサ コー  
ト 22

(74) 代理人 100068032

弁理士 武石 靖彦 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再充電可能な電気化学電池の低温度での放電のための非水性有機電解液

(57) 【要約】

【課題】 リチウムイオン電池の低温での充電/放電性能を改良することを目的とする。

【解決手段】 上記の課題は、リチウムイオン電池を、溶媒系がジアルキルカーボネート及び環状カーボネートの混合物、好ましくは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートが平衡した比率であるジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びエチレンカーボネートからなる4要素混合物から構成される、平衡した4要素溶媒系で活性化することによって解決される。

【効果】 この電解液で活性化されるリチウムイオン電池は良好な室温サイクル特性及び優秀な低温放電挙動を有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) アルカリ金属とインターカレート及び脱インターカレートする、負電極活物質からなる負電極、

b) アルカリ金属とインターカレート及び脱インターカレートする、アルカリ金属とインターカレートされた電極活物質からなる正電極、並びに、

c) 前記負電極及び前記正電極を活性化する電解液溶液からなり、

前記電解液は、1種類の環状カーボネート及び3種類の線形カーボネートからなる4要素非水性カーボネート溶媒混合物に溶解されたアルカリ金属塩を含み、前記3種類の線形カーボネートのうち、第1の線形カーボネートが $R^1 OCOOR^1$ の式、第2の線形カーボネートが $R^2 OCOOR^2$ の式及び第3の線形カーボネートが $R^1 OCOOR^2$ の式で表され、かつ、 $R^1$ と $R^2$ は異なっており、しかも、1～13個の炭素原子を含む、飽和若しくは不飽和の有機又は非有機原子団となっており、前記負電極が前記アルカリ金属と脱インターカレート、前記正電極が前記アルカリ金属とインターカレートしてから前記電解液で活性化され、前記の第1、第2及び第3の線形カーボネートは平衡した比率になっていることを特徴とする電気化学電池。

【請求項2】 前記3種類の線形カーボネートは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネート、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項3】 前記1種類の環状カーボネートは、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びビニレンカーボネート、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項4】 前記電解液は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートからなることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項5】 前記エチレンカーボネートは約20～50体積%の範囲であり、前記ジメチルカーボネートは約12～75体積%の範囲であり、前記エチルメチルカーボネートは約5～45体積%の範囲であり、前記ジエチルカーボネートは約3～45体積%の範囲であることを特徴とする請求項4に記載の電気化学電池。

【請求項6】 前記負電極活物質は、コークス、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、炭素繊維及びガラス状炭素、並びに上記物質の混合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項7】 前記アルカリ金属とインターカレートさ

れた電極活物質は、バナジウム、チタン、クロム、銅、モリブデン、ニオブ、鉄、ニッケル、コバルト及びマンガ、並びに上記物質の混合物の酸化リチウム、硫化リチウム、セレン化リチウム、テルル化リチウムからなる群から選択されることを特徴とする請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項8】 a) リチウムとインターカレート及び脱インターカレートする、負電極活物質からなる負電極、b) リチウムとインターカレート及び脱インターカレートする、リチウム化された電極活物質からなる正電極、並びに、

c) 前記負電極及び前記正電極を活性化する電解液溶液からなり、

前記電解液は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの4要素非水性カーボネート溶媒混合物に溶解されたアルカリ金属塩を含んでおり、前記負電極がリチウムと脱インターカレート、前記正電極がリチウムとインターカレートしてから前記電解液で活性化され、前記ジメチルカーボネート、前記エチルメチルカーボネート及び前記ジエチルカーボネートは平衡した比率になっていることを特徴とする電気化学電池。

【請求項9】 前記エチレンカーボネートは約20～50体積%の範囲であり、前記ジメチルカーボネートは約12～75体積%の範囲であり、前記エチルメチルカーボネートは約5～45体積%の範囲であり、前記ジエチルカーボネートは約3～45体積%の範囲であることを特徴とする請求項8に記載の電気化学電池。

【請求項10】 前記電解液は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAlCl_4$ 、 $LiGaCl_4$ 、 $LiNO_3$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 、 $LiSCN$ 、 $LiO_3SCF_2CF_3$ 、 $LiC_6F_5SO_3$ 、 $LiO_2CCF_3$ 、 $LiSO_3F$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 及び $LiCF_3SO_3$ 、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されるアルカリ金属塩を含むことを特徴とする請求項8に記載の電気化学電池。

【請求項11】 前記負電極活物質は、コークス、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、炭素繊維及びガラス状炭素、並びに上記物質の混合物から選択されることを特徴とする請求項8に記載の電気化学電池。

【請求項12】 前記負電極活物質は、フッ素樹脂バインダーと混合されていることを特徴とする請求項8に記載の電気化学電池。

【請求項13】 前記リチウム化された電極活物質は、バナジウム、チタン、クロム、銅、モリブデン、ニオブ、鉄、ニッケル、コバルト及びマンガ、並びに上記物質の混合物の酸化リチウム、硫化リチウム、セレン化リチウム、テルル化リチウムからなる群から選択される

ことを特徴とする請求項8に記載の電気化学電池。

【請求項14】 前記リチウム化された電極活物質は、フッ素樹脂バインダーと混合されていることを特徴とする請求項13に記載の電気化学電池。

【請求項15】 前記リチウム化された電極活物質は、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、ニッケル粉末、アルミニウム粉末、チタン粉末及びステレンス鋼粉末、並びに上記物質の混合物からなる群から選択される導電性添加材と混合されていることを特徴とする請求項13に記載の電気化学電池。

【請求項16】 a) リチウムとインターカレート及び脱インターカレートする炭素質材料からなる負電極、b) リチウムとインターカレート及び脱インターカレートする、酸化コバルトリチウムからなる正電極、並びに、

c) 前記負電極及び前記正電極を活性化する電解液溶液からなり、前記電解液は、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの4要素非水性カーボネート溶媒混合物に溶解されたリチウム塩を含み、前記負電極がリチウムと脱インターカレート、前記正電極がリチウムとインターカレートしてから前記電解液で活性化され、前記ジメチルカーボネート、前記エチルメチルカーボネート及び前記ジエチルカーボネートは平衡した比率になっていることを特徴とする電気化学電池。

【請求項17】 a) アルカリ金属とインターカレート及び脱インターカレートする、負電極活物質からなる負電極を用意する工程、

b) アルカリ金属とインターカレート及び脱インターカレートする、アルカリ金属でインターカレートされた電極活物質からなる正電極を用意する工程、

c) 1種類の環状カーボネート及び3種類の線形カーボネートからなる4要素非水性カーボネート溶媒混合物に溶解されたアルカリ金属塩を含む電解液を用意する工程であって、

前記3種類の線形カーボネートのうち、第1の線形カーボネートが $R^1 O C O O R^1$ の式、第2の線形カーボネートが $R^2 O C O O R^2$ の式及び第3の線形カーボネートが $R^1 O C O O R^2$ の式で表され、かつ、 $R^1$ と $R^2$ が異なり、しかも、1～13個の炭素原子を含む、飽和又は不飽和の有機又は非有機原子団となっており、並びに、

d) 前記アルカリ金属と脱インターカレートした負電極と前記アルカリ金属とインターカレートした正電極を組み立て、前記負電極と前記正電極を前記3種類の線形カーボネートを平衡した比率で有している前記電解液で活性化する工程からなる電気化学電池の製造方法。

【請求項18】 前記3種類の線形カーボネートを、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピ

ルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート及びエチルプロピルカーボネート、並びに上記物質の混合物からなる群より選択することをを含む請求項17に記載の方法。

【請求項19】 前記1種類の環状カーボネートを、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びビニレンカーボネート、並びに上記物質の混合物からなる群より選択することをを含む請求項17に記載の方法。

10 【請求項20】 エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートからなる前記非水性カーボネート溶媒混合物を用意することをを含む請求項17に記載の方法。

【請求項21】 前記エチレンカーボネートは、約20～50体積%の範囲であり、前記ジメチルカーボネートは、約12～75体積%の範囲であり、前記エチルメチルカーボネートは、約5～45体積%の範囲であり、前記ジエチルカーボネートは、約3～45体積%の範囲であることを特徴とする請求項20に記載の方法。

20 【請求項22】 前記負電極活物質を、コークス、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、炭素繊維及びガラス状炭素、並びに上記物質の混合物からなる群より選択することをを含む請求項17に記載の方法。

【請求項23】 前記リチウム化された電極活物質を、バナジウム、チタン、クロム、銅、モリブデン、ニオブ、鉄、ニッケル、コバルト及びマンガン、並びに上記物質の混合物の酸化リチウム、硫化リチウム、セレン化リチウム、テルル化リチウムからなる群より選択することをを含む請求項17に記載の方法。

30 【請求項24】 a) リチウムとインターカレート及び脱インターカレートする負電極活物質からなる負電極を用意する工程、

b) リチウムとインターカレート及び脱インターカレートするリチウム化された電極活物質からなる正電極を用意する工程、

c) エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートからなる4要素非水性カーボネート溶媒混合物に溶解されたアルカリ金属塩を含む電解液を用意する工程、並びに、

40 d) 前記リチウムと脱インターカレートした負電極と前記リチウムとインターカレートした正電極を組み立て、前記負電極と前記正電極を前記ジメチルカーボネート、前記エチルメチルカーボネート及び前記ジエチルカーボネートを平衡した比率で有している前記電解液で活性化する工程からなる電気化学電池の製造方法。

【請求項25】 前記エチレンカーボネートは、約20～50体積%の範囲であり、前記ジメチルカーボネートは、約12～75体積%の範囲であり、前記エチルメチルカーボネートは、約5～45体積%の範囲であり、前

記ジエチルカーボネートは、約3～45体積%の範囲であることを特徴とする請求項24に記載の方法。

【請求項26】 前記アルカリ金属塩は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiGaCl}_4$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiO}_3\text{SCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiO}_2\text{CCF}_3$ 、 $\text{LiSO}_3\text{F}$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、及び $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、並びに上記物質の混合物からなる群から選択されることを特徴とする請求項24に記載の方法。

【請求項27】 前記負電極活物質を、コークス、カーボンブラック、グラファイト、アセチレンブラック、炭素繊維及びガラス状炭素、並びに上記物質の混合物からなる群より選択することを含む請求項24に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学エネルギーから電気エネルギーへの変換に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、再充電可能なアルカリ金属電気化学電池、特に、長いサイクル寿命と低温度での充電/放電実施のために設計されたリチウムイオン電池を活性化するための非水性電解液に関するものである。これらの特性は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、及びこれら先の3つのカーボネートを平衡した比率で備えたエチレンカーボネートの4要素の混合物である電解液で活性化することによって得られるものである。

【0002】

【従来の技術】特開平8-162153（東芝電池（株））は、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）及びエチレンカーボネート（EC）の混合溶媒電解液で活性化されるリチウムイオン二次電池に関するものである。本刊行物における電池は、約-20℃にまで温度が低下してもサイクルする能力があると述べられている。しかしながら、この特開平8-162153においては、DMC：EMC：DECの構成要素を、平衡した混合物の状態と与えるということについては何の記載もなされていない。これに関する問題は、電池が放電及び充電状態の間をサイクルする際、DMCとDECが物質EMCを生成するためのエステル交換反応を受けることである。もしも、このDMC：EMC：DECの3要素からなる溶媒が、平衡した混合物の状態と電池内に満たされていなければ、電池の性能は、DMCとDECが反応してEMCを形成したり、又はEMCが不均衡化してDMC及びDECになった場合に変化する。その場合には、当初は-20℃において放電できるとされていた電池は、DMC、DEC及びEMCの比率が変化する

ることによって数サイクル後にはそのような性能が発揮できなくなる。このような予想し得ない事象は、リチウムイオン電池をかける低温で動作させる際にあってはならないものである。

【0003】本発明によれば、低温度での放電及び容量減退の問題は、アルカリ金属再充電電池、特にリチウムイオン電池を、電解液中の有機カーボネート溶媒の平衡した4要素混合物で活性化することによって回避される。4要素混合物からなるカーボネート溶媒及び溶媒混合物比は、-20℃を下回る温度においても放電でき、しかも良好なサイクル特性を示すリチウムイオン電池を得るために注意深く選択される。同時に、室温における本発明の電池のサイクル性能は、従来の2要素カーボネート溶媒電解液で活性化された、同種の電極化学系の再充電可能な電池と同等に良好に維持される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、リチウムイオン電池を、非水性有機カーボネート溶媒の平衡した4要素混合物からなる電解液で活性化することによって、リチウムイオン電池の低温での充電/放電性能を改良することである。本発明の更なる課題は、そのような電解液をリチウムイオン電池に提供し、従来の2要素カーボネート、及び混合したカーボネート/エステル電解液で活性化された同種の電極化学系の電池と比較してサイクル寿命を改善することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる目的のため、本発明は、リチウムイオン電池を活性化する電解液のための平衡した4要素混合溶媒系を指向している。この溶媒系は、有機カーボネートのみを含んでいる。特に好適な溶媒混合物は、EC：DMC：EMC：DECである。ここで、ECは約20～50体積%の範囲であり、DMCは約12～75体積%の範囲であり、EMCは約5～45体積%の範囲であり、DECは約3～45体積%の範囲である。この溶媒系は、良好な低温度放電特性及びサイクル特性を有する電池を提供する。

【0006】本発明の上記の課題は、次の説明と添付図面を参照することによって当業者にさらに明らかとなる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に従って作成された二次電気化学電池は、アルカリ金属リチウム、ナトリウム、カリウム等の元素周期律表のIA、IIA又はIIIB族から選択されるアノード活物質を含んでいる。好適なアノード活物質はリチウムからなる。

【0008】二次電気化学系において、アノード電極は、アルカリ金属、好ましくはリチウムをインターカレート及び脱インターカレートできる材料からなる。リチウム種を可逆的に保持できる種々の形態の炭素（例えば、コークス、グラファイト、アセチレンブラック、カ

ーボンブラック、ガラス状カーボン等)からなる炭素質アノードが好ましい。グラファイトは、その比較的高いリチウム保持容量のため、特に好ましい。炭素の形態に関係なく、炭素質材料の繊維は、特に有益である。なぜなら、繊維は優れた機械的特性を有しており、繰り返される充電/放電サイクル中の退化に耐え得る剛直な電極を作製できる。さらに、炭素繊維の高表面積により急速な充電/放電速度が可能となる。二次電気化学電池のアノードのための好適な炭素質材料は、Takeuchi等の米国特許第5,443,928号に記載されている。なお、この特許は、本発明の譲受人に譲り受けられており、ここに参照として組み込まれる。

【0009】一般的な二次電池アノードは、約3~10重量%のバインダー材料と約90~97重量%のグラファイトを混合することによって作製される。バインダー材料としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリエチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)、ポリアミド及びポリイミド、並びに上記物質の混合物等のフッ素樹脂粉末が挙げられる。この電極活混合物は、ニッケル、ステンレス鋼又は銅の箔又はスクリーン等からなる集電体への、活混合物のキャスト、プレス、圧延又は他の接触によって設けられる。

【0010】さらに、アノード部は、アノード集電体と同一材料、すなわち好ましくは、ニッケルからなる延長タブ又はリードを有しており、これはケースが負極の電池の導電性金属からなる電池ケースに溶接等によってそこに接触させて一体形成されている。また、アノードは、ポピン型、シリンダー、ペレット等の他の形状に形成されていて、低表面積の電池設計を達成していてもよい。

【0011】二次電池のカソードは、好ましくは、空气中で安定であり、しかも、容易に扱えるリチウム化材料から構成されている。このような空气中で安定なリチウム化カソード材料の例としては、バナジウム、チタン、クロム、銅、モリブデン、ニオブ、鉄、ニッケル、コバルト及びマンガン等の金属の酸化物、硫化物、セレン化合物及びテルル化合物が挙げられる。好適な酸化物としては、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.92}\text{Sn}_{0.08}\text{O}_2$  及び  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  が挙げられる。

【0012】電気化学電池に組み込むための電極を作製する前に、このリチウム化された活物質は、好ましくは、導電性添加剤と混合される。好適な導電性添加剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック及び/又はグラファイトが挙げられる。粉末状のニッケル、アルミニウム、チタン及びステンレス鋼等の金属も上記活物質と混合させた際の導電性希釈剤として有用である。さらに電極は、好ましくは、粉末形態にあるフッ素樹脂バインダー、例えば、PTFE、PVDF、ETFE、

ポリアミド及びポリイミド、並びに上記物質の混合物からなる。

【0013】このような二次電池を放電するために、カソードを構成するリチウムイオンは、外的発生の電気的ポテンシャルを印加することによって炭素質アノードにインターカレートされて電池を再充電する。この印加された再充電をしている電気的ポテンシャルは、アルカリ金属イオンをカソード材料から電解液を通して炭素質アノードに引き出して、アノードを構成する炭素を飽和させる役割を果たす。得られる  $\text{Li}_x\text{C}_x$  電極は、0.1~1.0の範囲の  $x$  を有している。電池は次に、電気的ポテンシャルを備え、通常方法に従って放電される。

【0014】他の二次電池の構成は、アノードが電池に組み込まれる前に、活性なアルカリ材料で炭素質材料をインターカレートしてなる。この場合、カソード体は固体であり、二酸化マンガ、酸化バナジウム銀、酸化バナジウム銀銅、二硫化チタン、酸化銅、硫化銅、硫化鉄、二硫化鉄及びフッ化炭素等の材料からなる。しかしながら、このアプローチは、電池の外部でリチウム化炭素を取り扱わなければならないという問題によって不利になる。リチウム化炭素は、空気と接触した場合に反応して爆発生成物になる。

【0015】本発明の二次電池は、アノード活性電極とカソード活性電極との間の物理的分離を行うためのセパレーターを有している。このセパレーターは電気的絶縁材料からなり、電極間の内部電気短絡を回避する。また、このセパレーターはアノード及びカソードの活物質と化学的に反応せず、また、電解液と反応せず、しかも、電解液に不溶である。さらに、セパレーター材料は、電池の電気化学反応の際に、そこを通過して電解液の流通を可能にするのに十分な多孔度を有している。一般的に、セパレーターの形状はシート状であり、これはアノード及びカソードの電極間に配置される。アノードは蛇状の構造体に折り畳まれていて、この間に多数のカソードプレートが配置されて電池ケースに受け入れられているか、又は電極の組み合わせが巻回されて、円筒型の「ゼリーロール」の構造体になっている。

【0016】例示されるセパレーター材料としては、ポリエチレンテトラフルオロエチレン及びポリエチレンクロロトリフルオロエチレンのフッ素ポリマー繊維からなる織物を、単独使用するか、又はフッ素ポリマー微孔性フィルムに積層して使用されるものが挙げられる。他の好適なセパレーター材料としては、不織ガラス、ポリプロピレン、ポリエチレン、ガラス繊維材料、セラミックス、商品名ZITEX (Chemplast Inc.) のもと市販されているポリテトラフルオロエチレン膜、商品名CELGAD (Celanese Plastic Company, Inc.) のもと市販されているポリプロピレン膜、及び商品名DEXIGLAS (C. H. Dexter, Div., Dex t

10

20

30

40

50

er Corp.)のもと市販されている膜が挙げられる。

【0017】アルカリ金属電気化学電池、特に十分に充電されたリチウムイオン電池を活性化するための電解液溶媒系の選択は、カソード材料の高いポテンシャル ( $\text{Li}^+/\text{CoO}_2$  の場合、 $\text{Li}/\text{Li}^+$  に対して4.3Vまで) 及びアノード材料の低いポテンシャル (グラファイトの場合、 $\text{Li}/\text{Li}^+$  に対して0.01V) に起因して非常に制限される。有機カーボネートは、一般にそのような電池の化学構成のための電解液溶媒系に使用される。これはそれらがカソード材料に対する高い酸化安定性とアノード材料に対する良好な動的安定性を示すからである。表1にこれらのカーボネート溶媒の物性を掲載する。

【0018】

【表1】

溶媒	MP(°C)	BP(°C)	(25°C)	$\eta$ (cP, 20°C)
EC	36.4	238	95.3	1.85(40°C)
PC	-54.5	242	84.4	2.51
BC	-53	240	53	3.2
VC	22	182	—	—
DMC	3	90	3.12	0.59
EMC	-55	108	—	0.66(25°C)
DEC	-43	127	2.82(20°C)	0.75
DPC	—	187	—	—
MPC	-49	130	—	0.9
EPC	-81	148	—	0.92(25°C)

【0019】表1から環状カーボネートのエチレンカーボネート (EC) 及びビニレンカーボネート (VC) は、Baekerらの米国特許第5,712,059号に記載されるように、0°Cよりも高い融点を有していることがわかる。それ故、これらの溶媒で調製された電解液は、室温で良好に機能するが、低温では電解液の凍結に起因して良好に機能しない。また、高誘電率の溶媒であるプロピレンカーボネート (PC) 及びブチレンカーボネート (BC) は、その低い融点に起因して低温実施に好適である。しかしながら、これらの溶媒は、リチウム化中にグラファイト電極を不導態化できないので、アノード活物質がグラファイトからなるリチウムイオン電

池には好適ではない。したがって、グラファイト電極の場合、EC及びVCは、高誘電率溶媒成分として使用するための最良の選択である。

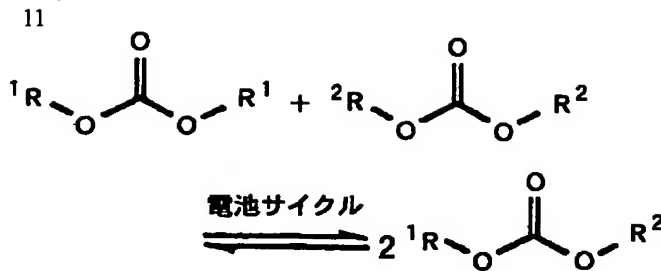
【0020】DMC以外の全ての線形カーボネート溶媒は、-40°Cより低い融点を有している。しかしながら、それらはDMCの粘度よりも高い粘度を有している。例えば、DECは-43°Cという比較的低い融点を有しているが、DECから調製された電解液が低温で高い導電率になるということを必ずしも意味しない。1996年3月4日から7日、フロリダ州 ポカトンで開かれた一次電池及び二次電池の技術と実施に関する第13回国際セミナーにおける、PolyStor社のS. T. Mayer、H. C. Yoon、C. Bragg及びJ. H. Leeらによる発表では、1.39Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}=50:50\sim 25:75$ からなる電解液は、-15°Cよりも高い凝固点を有しているという事が報告されている。

【0021】それ故、低温実施のために設計されたリチウムイオン電池を活性化する電解液のための4要素混合溶媒系を調製するに際して、この電解液が調製後に平衡状態になり、電池サイクル中に顕著な化学組成の変化を受けない場合には、いくつかの要因が考えられる。これには、構成成分のカーボネート溶媒の酸化安定性、平衡状態の溶媒混合物の化学安定性、グラファイト電極に対する電解液の不導態化効果、電解液の凝固点及び電解液の低温導電性の増加が挙げられる。一般的に使用される高誘電率 (環状カーボネート) 溶媒の場合、エチレンカーボネートがビニレンカーボネートよりも優れている。低粘度 (線形カーボネート) 溶媒では、分子の寸法が小さくなればなるほど、化合物の同一分類内において溶媒の粘度は低くなる。すなわち、DMCはEMCよりも優れており、EMCはDECよりも優れている。

【0022】リチウムイオン電池のサイクル性能に影響を与える他の因子は、アノード及びカソードに対する電解液の安定性である。電池を活性化するために最初にケース内に充填される電解液の化学組成は、充電/放電サイクル中に化学反応を受ける、ということが知られており (E. S. Takeuchi、H. Gan、M. Palazzo、R. L. Leising及びS. M. Davis、J. Electrochem. Soc. 144、1944-1948、1997に報告)、その開示事項はここに参照として組み込まれる。この反応は次の式で表される。

【0023】

【化1】



【0024】この現象は、すでに平衡状態にあるカーボネート溶媒混合物で開始することによってほぼ避けられる。この種の電解液の調整方法は、Gan他による米国特許No. 5, 962, 720及び6, 057, 062において詳細に説明されている。なお、これらの特許は本発明の譲受人に譲り受けられており、その開示事項はここに参照として組み込まれる。

【0025】本発明によると、好適な非水性電解液は、非水性溶媒の溶解された無機塩から構成され、さらに好ましくは、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)及びエチルプロピルカーボネート(EPC)、並びに上記物質の混合物から選択されるジアルキル(非環状)カーボネートと、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ブチレンカーボネート(BC)及びビニレンカーボネート(VC)、並びに上記物質の混合物から選択される環状カーボネートとからなる有機カーボネート溶媒の4要素混合物中に溶解されたアルカリ金属塩である。もっとも、有機カーボネート溶媒の4要素混合物は、一般的には、1種類の環状カーボネート、並びに、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ が異なり、及び1~13個の炭素原子を有する飽和又は不飽和有機原子団となる、1つ目が $\text{R}^1\text{OCCOR}^1$ で、2つ目が $\text{R}^2\text{COOR}^2$ で及び3つ目が $\text{R}^1\text{COOR}^1$ なる式で示されるところの3種類の線形カーボネートから成り立っている。

【0026】本発明の好ましい形態は、電池を活性化する電解液が、DMC:EMC:DECの比率に関して平衡状態にあるときである。これは、安定した、しかも信頼できるサイクル特性を維持する上で重要である。この理由としては、充電された電池内に存在する低ポテンシャルアノード材料に起因していることが知られており、平衡していないDMC:DECの混合物がリチウム化されたグラファイト( $\text{LiC}_6 \sim 0.01\text{V vs Li/Li}^+$ )に直面していれば、結果として大量のEMCが生成されることになるからである。この現象については先に参照した刊行物(E. S. Takeuchi他、J. Electrochem. Soc. 144, 1944-1948, 1997年)中に詳細に説明されており、その開示事項はここに参照として組み込まれる。

【0027】特に、上で参照したTakeuchi他に

よる刊行物においては、 $\text{LiCoO}_2$ カソード材料及び石油コークスアノードを有している試作電池の構成が開示されている。1. 0M  $\text{LiPF}_6/\text{PC:DMC:DEC}=2:1:1$ の電解液で電池をサイクルさせたとき、EMCが生成されるに至った。生成物は、わずか1充電サイクルを経た後ですら観測された。

【0028】その後、Takeuchi他は、DMC及びDECからEMCが生成されるエステル交換反応上における電池の各構成要素の影響を測定する研究に着手した。これには、1:1モル比のDMC及びDECの溶液が用いられた。以下の表2において要約されているように、数日間、室温下で攪拌した状態において、エステル交換反応の接触作用を受けた電池活物質( $\text{LiCoO}_2$ 、石油コークス及び $\text{LiPF}_6$ )は一つも無かった。また、大量のHFが反応混合物に加えられた状態にあっても、何らの新規な生成物も観測されなかった。この結果は即ち、エステル交換反応は、各々の電池の構成要素又は電解液の酸性不純物(HF)によっては開始されるものではなく、又は接触作用を受けるものではないということを示している。同様に、追加のテストにおいても全ての電池活物質の組み合わせは、どれも反応を開始しなかったということが示されている。例えば、電解液が加えられた状態で保存されていた新品の(未充電の)リチウムイオン電池においては、このような交換反応は起こっていない。したがって、Takeuchi他は、DEC及びDMCがEMCを生成する交換反応は、各々の電池の構成要素とは独立であり、しかも、これは充電状態のカソード( $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ )及びアノード( $\text{Li}_x\text{C}_6$ )と相互に関連した電池の反応に依存するものであると結論付けた。

【0029】その後、Takeuchi他は、充電された試験電池内に高いポテンシャル(カソード)と低いポテンシャル(アノード)の双方の材料があるという理由から、リチウムイオン電池での全ての生成物をただ調査することのみでは、電極がエステル交換反応を開始する原因であるということを識別することが不可能であると結論付けた。酸化及び還元過程の間であるということを示すために、充電された電極材質が1:1モル比のDMC及びDECの溶液にそれぞれ加えられた。数日間、室温下で攪拌した状態のものを保管後、化学的に生成されたカソード材質( $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ , 4.28V vs.  $\text{Li/Li}^+$ )を含む反応混合物にはEMCが

10

20

30

40

50

生成された痕跡は全く見られなかった。しかしながら、リチウム化されたグラファイト ( $\text{LiC}_6$  から  $0.01 \text{ V vs. Li/Li}^+$ ) を含む反応混合物には多量に生成された EMC が見られた (表2)。反応が不均一に炭素表面で起こっていることから、触媒の活性表面エリアの不確実性のため、反応運動の定量分析は確立されていない。定性的には攪拌をしながらの保存期間が長ければ長い程、より多くの EMC が見られた。この結果は、リチウムイオン電池におけるエステル交換反応がアノード (充電状態) で開始されるということを証明している。エステル交換反応が低いポテンシャルで接触作用を受けるということを確認するため、リチウム化されたグラファイトの代わりに金属リチウムが用いられた。このとき、反応混合物中において EMC が検出されるという同様の結果が得られた (表2)。

【0030】

【表2】

触媒	EMC抽出(m/o)
$\text{LiCoO}_2$	なし
石油コークス	なし
$\text{LiPF}_6$	なし
$\text{HF}$	なし
$\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$	なし
$\text{LiC}_6$	39%
リチウム	23%
$\text{SmI}_2$	50%
$\text{LiI}$	0.02%
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	なし
$\text{LiOH}$	0.03%
$\text{LiOCH}_3$	50%

\*

混合物	当初DMC:EMC 中のDMC体積%	得られたDMC:EMC:DEC の平衡混合物
1	26:74	9.5:38.5:52
2	34.5:65.5	13:44.5:42.5
3	41:59	20:50:30
4	52:48	31:49:20
5	58:42	40:45:15

【0034】したがって、本発明に係るリチウムイオン電池を活性化する電解液のための4要素混合溶媒系について詳細に説明している本発明においては、電池がサイクルしている最中に電解液が顕著な化学的変質を受けないためには、DMC、EMC及びDECが当初より平衡状態にあることが重要である。

【0035】興味深いことに、従来の技術の項で参照し

\*【0031】この結果より、もしもDMC、DEC及びEMCが一般的な場合放電状態の下で製造される新品のリチウムイオン二次電池において生成されていないければ、これらのカーボネート成分は、電池が充電され、しかも、リチウム化された炭素質材料が負極で生成されるまではすぐに平衡しない、というように結論付けることができる。上の表2において示したように、リチウム化された炭素は、DMC及びDECからEMCを生成する間のエステル交換反応のための触媒となる。また、電池が充電/放電サイクルを経れば経るほど、炭素を含む負極が不動態化するに至るまでより多くの EMC が生成される。

【0032】図1は、DMC:EMCの初期比率に基づく、DMC:EMC:DECの数種の平衡した混合物を示すグラフである。図においては5種の異なる平衡した混合物が示されている。例えば、図1の横座標又はx軸上を左から右に見たときに、DMC% (体積) に対するデータ点10における当初のDMC:EMCの混合比率は約26%である。これはすなわち、典型的なDMC:DECの初期比率はおおよそ26% DMC:74% DECより開始するものであることを示している。この初期混合物は、おおよそ9.5% DMC、38.5% EMC (データ点12) 及び52% DEC (データ点14) の混合比率 (縦座標又はy軸上を読んだとき) で平衡に至り、混合物1となる。図1に示すこの平衡混合物及び混合物2から5の平衡混合物については以下の表3に示される。

【0033】

【表3】

た特開平8-162153は、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート及びエチレンカーボネートの混合溶媒電解液で活性化されるリチウムイオン二次電池に関するものである。特開平8-162153の段落0017は、重量比45:35:10:10の割合で混合されたエチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート及び

エチレンカーボネートを含む組立電池用の電解液溶液を示唆している。ここで、エチレンカーボネートの密度は20℃で1.41g./ml.、ジメチルカーボネートの密度は20℃で1.07g./ml.、エチルメチルカーボネートの密度は20℃で1.00g./ml.、及びジエチルカーボネートの密度は20℃で0.97g./ml.であることが知られている。種々のカーボネート物質の密度に基づけば、EMC:DEC:DMC:EC=45:35:10:10の重量比を有する電解液は、EMC:DEC:DMC:EC=45.0:36.1:9.3:7.1の体積比を有していると計算され、EMC:DEC:DMCの体積比はEMC:DEC:DMC=49.8:39.9:10.3であると計算される。これは、先に参照した図1によって証明されたEMC:DEC:DMCの平衡混合物ではない。

【0036】特開平8-162153の段落0023は、重量比55:25:10:10のEMC:DEC:DMC:ECを有する、リチウムイオン二次電池を活性化するための混合溶液を示唆している。上記のように、EMC:DEC:DMC:EC=55:25:10:10の重量比を有する電解液は、EMC:DEC:DMC:EC=55.0:25.8:9.3:7.1の体積比を有していると計算され、EMC:DEC:DMCの体積比はEMC:DEC:DMC=61.0:28.6:10.3であると計算される。これは、先に参照した図1によって証明されたEMC:DEC:DMCの平衡混合物ではない。

【0037】DEC、DMC及びEMCの平衡混合物はとても重要である。その理由はすなわち、特開平8-162153に記載されている電池は、およそ20℃まで温度が下がってもサイクル可能であると述べられている点にある。先に述べたように、電池が放電及び充電状態の間でサイクルしているとき、DMC及びDECは物質EMCを生成するためのエステル交換反応を受ける。また、電池のサイクル中、EMCはDMC及びDECと不均衡になっている。もしも、このDMC:EMC:DECの3要素からなる溶媒が、平衡した混合物の状態では電池内に満たされていなければ、電池の性能は、DMC及びDECがEMCの形に反応したもの、又はEMCがDMC及びDECと不均衡になったもののように変化する。その場合には、例えば、当初は20℃において放電できるとされていた電池は、DMC、DEC及びEMCの比率がエステル交換反応又は不均衡な反応で変化することによって数サイクル後にはそのような性能が発揮できなくなる。このような予想し得ない事象は、リチウムイオン電池にかかる低温で動作させる際にあってはならないものである。

【0038】EMC、DMC及びDECの各構成要素が平衡した比率で電解液に与えられた後、電池を所望の実施例に適應させるためにエチレンカーボネートが加えら

れる。

【0039】種々のカーボネート溶媒に対する好適な体積パーセントの範囲は、約10~50%の範囲のEC、約5~75%の範囲のDMC、約5~50%の範囲のEMC、及び約3~45%の範囲のDECである。この4要素カーボネート混合物を含む電解液は、-50℃よりも低い凝固点を示す。このような混合物で活性化されたリチウムイオン電池は、室温で非常に良好なサイクル挙動を示すとともに、-20℃よりも低い温度で良好な放電及び充電/放電サイクル挙動を示す。

【0040】また、アノードからカソードにアルカリ金属イオンを輸送するための媒体として有用な公知のリチウム塩は、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiGaCl<sub>4</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiNO<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiSCN、LiO<sub>3</sub>SCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、LiC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>、LiO<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub>、LiSO<sub>3</sub>F、LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、及びLiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、並びに上記物質の混合物が挙げられる。好適な塩濃度は、約0.8~1.5Mの範囲である。

【0041】ここに記載される電池の集合体は、好ましくは、巻回要素の電池の形態にある。すなわち、作製されたカソード、アノード及びセパレーターは、共に巻回されてゼリーロールタイプの配置、すなわち「巻回要素電池スタック」となっており、アノードは巻回物の外側にあり、電池のケースと電気的に接触してケースが負極の配置になっている。好適な上部及び底部の絶縁体を使用して、この巻回電池スタックは、好適な寸法の金属製ケースに挿入される。金属製ケースは、ステンレス鋼、軟鋼、ニッケルメッキした軟鋼、チタン又はアルミニウム等の材料からなるが、電池の部品とともに使用して化学反応を起こさない限り、金属材料がこれに限定されない。

【0042】電池のヘッダーは、ガラス金属シール/端子ピンフィードスルーを収容するための第1の孔と、電解液充填のための第2の孔とを有する金属製のディスク状の形態を有している。使用されるガラスは、耐腐食性のものであり、50重量%までのシリコン、例えば、CABAL12、TA23、FUSITE425又はFUSITE435等を含んでいる。正極端子ピンフィードスルーは、好ましくは、モリブデンからなるが、チタン、アルミニウム、ニッケル合金又はステンレス鋼も使用できる。電池のヘッダーは、電気化学電池の他の部分と化学反応を起こさない要素からなり、しかも、耐腐食性のものである。カソードリードはガラス金属シール中の正極の端子ピンに溶接され、ヘッダーは電極スタックを含むケースに溶接される。その後、電池は上記の電解液で充填され、充填孔にステンレス鋼ボールを精密溶接等して密閉シールされるが、シールの方法はこれに限定されない。上記の集合体は、本発明の実施例としての二

次電池のための好適な構成であるケースが負極の電池に関して記載している。しかしながら、当業者に周知のように、本発明の電気化学系は、ケースが正極の配置に構成してもよい。

【0043】次の実施例は、本発明の電気化学電池に関して記載されており、それらは発明者が本発明を実施するに当たって最良の実施形態と考えるものを示すが、本発明は、これに限定されるわけではない。

#### 【0044】

##### 【実施例】 実施例 I

カーボネート溶媒混合物の調製

##### 1. 混合物1の合成

2:1モル比(体積比58:42)のDMC(116ml)及びDEC(84ml)を500mlフラスコ中で混合した。0.1gの $\text{LiOCH}_3$ からなる触媒を混合物に添加して12時間還流した。ガスクロマトグラフィー(GC)分析は、反応混合物がDMC:EMC:DECの体積比が40:45:15の平衡に達したことを示している。次に、この反応混合物を、47mmのガラス繊維フィルター、タイプA/E(ゲルマンサイエンス製)に通して濾過した。透明な溶液(混合物1)が得られた。

##### 【0045】2. 混合物2の合成

1:1モル比(体積比41:59)のDMC(82ml)及びDEC(118ml)を500mlフラスコ中\*

\*で混合した。0.1gの $\text{LiOCH}_3$ からなる触媒を混合物に添加して12時間還流した。ガスクロマトグラフィー(GC)分析は、反応混合物がDMC:EMC:DECの体積比が20:50:30の平衡に達したことを示している。次に、この反応混合物を、47mmのガラス繊維フィルター、タイプA/E(ゲルマンサイエンス製)に通して濾過した。透明な溶液(混合物2)が得られた。

【0046】上記実施例は、合成方法を例示する。平衡状態の溶液混合物の最終的な体積比は、最初の溶媒組成の比を変えることによって調製され得る。例えば、最終的な反応混合物中のEMCの比は、DMC:DECがそれぞれ4:2~2:4の初期比の場合、約41%~48%の範囲になる。当業者に明らかなように、溶媒混合物は、適切な量の純粋なDMC、EMC及びDECを混合することによって調製され得る。

#### 【0047】実施例 II

電解液の調製及びその特性

8個の新しい電解液を、ECと混合物1又は混合物2とを2:8、3:7、4:6、5:5の体積比で混合することによって調製した。従来の電解液は、表4に示すように、比較のために調製した。

#### 【0048】

##### 【表4】

電解液	[LiAsF <sub>6</sub> ]	[LiPF <sub>6</sub> ]	溶媒比
	M	M	EC:DMC:EMC:DEC
1	1.0		22:32:38:12
2	1.0		30:28:32:10
3	1.0		40:24:27:9
4	1.0		50:20:23:7
5	1.0		20:16:40:24
6	1.0		30:14:35:21
7	1.0		40:12:30:18
8	1.0		50:10:25:15
9		1.0	30:70

【0049】これらの電解液の導電性は、YSIモデル 40 32導電率メーターを使用して-20℃~50℃の範囲の温度で記録した。結果を表5に示す。

#### 【0050】

##### 【表5】

電解液導電率(mS)

電解液	-20℃	-10℃	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃
1	3.04	4.22	5.59	6.85	8.59	10.01	11.80	13.35
2	2.71	4.13	5.64	7.08	8.91	10.72	12.38	14.07
3	2.71	3.93	5.40	7.20	8.96	10.87	12.80	14.76
4	2.32	3.51	4.98	6.73	8.55	10.65	12.75	14.89
5	2.73	3.70	4.94	6.55	7.98	9.45	10.87	12.25
6	2.73	3.81	5.13	6.60	8.33	10.12	11.82	13.62
7	2.45	3.68	5.06	6.73	8.45	10.25	12.00	13.93
8	凍結	3.48	4.77	6.35	8.23	10.18	12.19	14.23
9	凍結	5.19	6.90	8.79	10.74	12.72	14.62	16.48

【0051】上記の結果より、従来の電解液9は、-20℃以外のすべての温度で新しく調製された電解液の導電性よりも高い導電性を示すことがわかる。-20℃において電解液9は凍結し、使用不可となる。また、電解液8は-20℃で凍結するが、電解液8のように50体積%のECを含む電解液4は、同じ温度でも凍結しなかった。これら2種類の電解液を比較すると、電解液4は電解液8よりも、より多くのDMC (MP=3℃) とより少ないDEC (MP=-43℃) を含んでいる。このことは、4要素カーボネートの電解液の凝固温度が最も低い融点の溶媒成分の比率に正比例しないことを示している。導電率の結果は、低温で電解液の導電率がECの比率に逆比例することを示している。換言すると、ECの比率が低くなればなるほど、電解液の導電率は高くなる。さらに、ECの比率の同様な電解液を比較すると、電解液の導電率はDMCの濃度に比例する(電解液1対5; 2対6; 3対7; 4対8)。これは線形カーボネートの分子サイズが小さくなればなるほど、溶媒濃度が低くなり、電解液の導電率が高くなるという考察と矛盾しない。

【0052】また、上記電解液1~9の凝固点を調べた。これを表6に示す。

【0053】

【表6】

電解液の凝固点評価

電解液	凝固点
1	-55℃ < -50℃
2	-60℃ < -55℃
3	< -32℃
4	-25℃
5	-75℃ < -60℃
6	-75℃ < -60℃
7	< -32℃
8	-15℃
9	-11℃

【0054】上記のテスト結果は、電解液8及び9は低温度(<-15℃)での実施のためのリチウムイオン電池に使用できないことを示している。その他の電解液は-20℃以下のリチウムイオン電池において使用できる。

【0055】実施例III

リチウムイオン電池の調製及び電気化学テスト

#### 1. 電池の調製

アルミニウム箔上にLiCoO<sub>2</sub>カソード混合物をキャストすることによってカソードを調製した。このカソード混合物は91%のLiCoO<sub>2</sub>、6%のグラファイト添加材、3%のPVDFバインダーを含む。また、銅箔上に91.7%のグラファイト及び8.3%のPVDFバインダーを含むアノード混合物をキャストすることによって同様にアノードを調製した。カソードとアノードとの間に一層のポリエチレンセパレーターを配置することによって電極集合体を得て、この集合体をゼリーロール配置に螺旋巻回し、AAサイズの円筒型ステンレス鋼製ケース内に収納した。表7に示すように、6種類の異なる電解液で電極集合体を活性化することによって、種々のグループのAA電池を得た。

【0056】

\* \* 【表7】

グループ	電解液(＃)	電池の＃
1	1.0M LiPF <sub>6</sub> / EC:DMC = 30:70 (#9)	5
2	1.0M LiAsF <sub>6</sub> / EC:DMC = 30:70	5
3	1.0M LiAsF <sub>6</sub> / EC:DMC:EMC:DEC = 20:18:40:24 (#5)	5
4	1.0M LiAsF <sub>6</sub> / EC:DMC:EMC:DEC = 30:14:35:21 (#6)	4
5	1.0M LiAsF <sub>6</sub> / EC:DMC:EMC:DEC = 20:32:38:12 (#1)	4
6	1.0M LiAsF <sub>6</sub> / EC:DMC:EMC:DEC = 30:28:32:10 (#2)	5

【0057】2. 室温サイクルテスト

上記のようにして作製された電池を、室温で0.14C  
放電速度(1C速度=520mA)で4.1V~2.7  
5Vの間で充電/放電のサイクルを行った。電池は、  
0.14Cの速度で4.1Vに充電され、その後、初期※

※電流の10%に充電電流が落ち込むまで4.1Vの定電  
圧に電池は保持された。各グループの電池のサイクル結  
果を表8にまとめる。

【0058】

【表8】

グループ	放電容量 (mAh)			50回サイクルにおける 容量保持(%)	
	サイクル1	サイクル10	サイクル50	サイクル1 に対して	サイクル10 に対して
1	545	510	481	84.6	90.4
2	530	505	481	87.0	91.3
3	525	507	484	88.4	91.5
4	525	498	482	88.0	92.8
5	520	492	453	87.1	92.1
6	538	512	478	88.8	93.4

\* グループ1、2、3及び6のデータは、5つの電池の平均である。  
グループ4及び5のデータは、4つの電池の平均である。

【0059】先の表8に示すように、6グループの電池  
全てが同様のサイクル特性を示した。特に、本発明の非  
水性有機カーボネート溶媒の4要素混合物からなる電解  
液で活性化されたグループ3~6の電池は、従来型の2  
要素溶媒の電解液で活性化されたグループ1及び2の電  
池と同様のサイクル特性を示した。

【0060】3. 種々の温度における放電速度能力  
サイクルテストの後、AA電池を室温で充電して、それ

らを室温、0℃、-20℃及び-40℃で種々のC速度  
で放電させた。各テストにおいては、3つの電池を使用  
したが、室温でのテストだけは5つの電池を使用した。  
室温放電速度容量0.14Cを100%基準とみなし  
て、全ての他の放電状態の比較放電効率を計算した。結  
果を図2~5に示すとともに、表9~12にまとめる。

【0061】

【表9】

グループ	室温における放電速度効率 (%)*						
	2.23C	1.12C	0.58C	0.28C	0.14C	0.07C	0.03C
1	32.7	82.4	95.5	98.8	100.0	—	—
2	39.4	86.3	95.5	98.7	100.0	—	—
3	20.4	69.0	93.6	98.1	100.0	—	—
4	24.3	73.3	94.7	98.6	100.0	—	—
5	28.5	78.7	94.5	98.3	100.0	—	—
6	30.4	84.7	96.3	98.9	100.0	—	—

\* 5つの電池の平均データ。1C速度=520mA放電速度。

【0062】

\* \* 【表10】

グループ	0°Cにおける放電速度効率 (%)*						
	2.23C	1.12C	0.56C	0.28C	0.14C	0.07C	0.03C
1	—	55.8	84.8	91.0	93.2	94.5	—
2	—	54.5	81.9	89.6	92.8	94.5	—
3	—	34.7	75.8	89.7	93.8	95.5	—
4	—	38.8	75.4	89.0	93.2	95.0	—
5	—	43.4	80.9	90.0	93.3	94.8	—
6	—	46.8	84.5	91.8	94.3	95.4	—

\* 3つの電池の平均データ。1C速度=520mA放電速度。

【0063】

※ ※ 【表 1 1】

グループ	-20℃における放電速度効率 (%)*						
	2.23C	1.12C	0.56C	0.28C	0.14C	0.07C	0.03C
1	—	—	4.6	6.0	6.7	7.4	8.5
2	—	—	3.6	4.9	5.7	6.4	7.7
3	—	—	9.2	68.0	85.3	91.2	94.7
4	—	—	12.0	61.7	79.7	87.8	92.8
5	—	—	25.2	72.8	88.5	91.0	93.7
6	—	—	26.2	71.5	85.5	90.5	93.7

\* 3つの電池の平均データ。1C速度=520mA放電速度。

【0064】

\* \* 【表12】

グループ	-40℃における放電速度効率 (%)*						
	2.23C	1.12C	0.56C	0.28C	0.14C	0.07C	0.03C
1	—	—	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	—	—	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	—	—	0.0	0.1	2.7	29.7	72.0
4	—	—	0.0	0.0	0.0	0.1	7.5
5	—	—	0.0	0.2	6.2	49.5	80.8
6	—	—	0.0	0.0	0.0	3.1	71.5
* 3つの電池の平均データ。1C速度=520mA放電速度。							

【0065】図2において、各曲線20、22、24、26、28及び30は、室温におけるグループ1～6の電池の平均放電速度効率から作成した。図2は2要素溶媒電解液で活性化されたグループ1及び2の従来型電池が、0.5Cよりも大きな放電速度における室温での本発明のグループ3～6の電池よりも良好な放電速度能力を与えることを示している。0.5Cよりも低い放電速度では、すべてのグループの電池は同様の放電効率を示した。

【0066】図3において、各曲線32、34、36、38、40及び42は、0℃におけるグループ1～6の電池の平均放電速度効率から作成した。図3は、2要素溶媒電解液で活性化されたグループ1及び2の従来型電池が、0.5Cよりも大きな放電速度下における0℃における本発明のグループ3～6の電池よりも良好な放電速度能力を与えることを示している。0.5Cよりも低い放電速度では、すべての電池は同様の放電効率を示した。

【0067】図4において、各曲線44、46、48、50、52及び54は、-20℃におけるグループ1～6の電池の平均放電速度効率から作成した。図4は-20℃において、2要素溶媒電解液で活性化された従来のグループ1及び2の電池が、現実的な放電能力を与えないことを示している。これは電解液9が-11℃で凍結するという観測と矛盾しない。一方、本発明の非水性有機カーボネート溶媒からなる4要素混合物で活性化したグループ3～6の電池は、すべての速度テストにおいて良好な放電効率を示した。また、この結果は、本発明の電解液1及び2で活性化したグループ5及び6の電池が、本発明の電解液5及び6で活性化したグループ3及び4の電池よりも高い放電速度能力を有することを示している。

【0068】図5において、各曲線56、58、60、

62、64及び66は、-40℃におけるグループ1～6の電池の平均放電速度効率から作成した。この温度では、グループ1～6のいずれの電池も、0.1C放電速度よりも上では、確認できる容量を放電できない。より低い放電速度では、グループ1及び2の従来型電池は、確認できる容量を放電できない。一方、グループ3、5及び6の電池は、かなり高い放電効率を示した。

【0069】この実施例のテスト結果は、効果的な電解液系が低温度におけるリチウムイオン電池の放電効率を有することを明らかに示している。本発明の非水性有機カーボネート溶媒の4要素混合物からなる電解液で活性化した電池は、従来の電解液で活性化した同様の電極化学系からなる電池に関して、室温及び0℃において比較可能な放電容量を与える。さらに、それらは-20℃以下において従来型の2要素溶媒の電解液で活性化した電池を越える能力の優れた放電速度を与える。-20℃以下では、グループ1及び2の従来型電池は放電できない。

【0070】実施例IV

低温での充電/放電サイクル

低温放電速度容量テストの後、実施例IIIで作製した電池を0.14Cの放電速度で0℃及び-20℃においてサイクルテストした。グループ1及び2の従来型電池は、-20℃で放電できないことがわかっているため、室温及び0℃でのみテストした。全ての他の電池は、室温、0℃及び-20℃においてテストした。

【0071】まず、グループ1及び2の従来型電池を、室温において3回サイクルさせた。次に、24時間0℃において平衡状態に保った後、さらに、3回サイクルさせた。最後に、室温において、さらに3回サイクルさせた。本発明のグループ3～6の電池の場合、0℃テスト前のものを除いて同様の方法を使用し、その電池を-20℃においてテストした。

【0072】室温での1回目の放電サイクル能力を100%基準とみなして、すべての他の電池の効率を計算した。この結果を、図6にまとめる。各曲線68、70、72、74、76及び78は、グループ1～6の電池の平均放電効率から作成された。すべてのグループの電池の場合、約95%の室温放電能力が0℃サイクルで実現された。グループ3及び4の電池の場合、約70%の室温放電能力が-20℃のサイクルで実現された。グループ5及び6の電池の場合、約75%の室温放電能力が-20℃で実現された。本発明の非水性有機カーボネート溶媒の4要素混合物からなる電解液で活性化したリチウムイオン電池は、良好な容量効率で低温で充電/放電のサイクルを行なうことができることを示している。

#### 【0073】実施例V

自己放電及び容量回復の速度

セクション3の実施例IIIで説明した室温放電速度容量

量テストの後、グループ1、2、3及び6からの各2個\*

自己放電及び容量の回復速度

グループ	自己放電 (%)	容量回復 (%)
1*	18.8	88.7
2*	13.8	81.0
3*	13.0	90.3
4	14.2	88.9
5	19.1	82.3
6*	13.1	90.3
* 2個の電池の平均データ		

【0075】表13のデータは、グループ1の従来型電池と同様の自己放電速度を示すグループ5の電池を除き、すべてのグループ電池がグループ1の電池よりも低い自己放電速度を示すことを表している。同様の傾向は、容量回復速度の場合にも観測される。この実施例は、本発明の非水性有機カーボネート溶媒の4要素混合物からなる電解液で活性化されたリチウムイオン電池が、従来の2要素溶媒電解液で活性化された電池と比較して、同様又はそれよりも低い自己放電速度を示すことを表している。自己放電テスト後の容量回復速度は、すべてのグループの電池と比較できる。

#### 【0076】実施例VI

実施例IIIにおいて開示され、調製されたカソード及びアノードを有する2つのリチウムイオン電池が作製された。各々の電池の電極集合体はゼリーロール配置に螺旋巻回され、プリズムの様な三角柱形状のステンレス鋼製のケース内に格納された。1.5Ahの初期容量を有するプリズム形状のリチウムイオン電池は、体積比1.4M LiPF<sub>6</sub>/EC:DMC:EMC:DEC=20:40:30.4:9.6の電解液で電極集合体を活

\*の電池とグループ4及び5からの各1個の電池を自己放電テストに供した。この電池を0.14C放電速度下で4.1V及び2.75Vの間でサイクルさせ（これを第1サイクルとする）、次に、十分な充電状態になるまでそれらを充電した（これを第2サイクル充電とする）。次に、電池を30日間、室温において開放状態で保管し、その後、放電させた（これを貯蔵放電後の第2サイクルとする）。これらの電池を、もう一度サイクルさせた（これを第3サイクルとする）。この自己放電速度は、第1サイクル放電と第1サイクルの放電の容量を越える貯蔵放電後の第2サイクルとの間の容量差の比から計算した。容量回復の速度は、第1サイクルの放電の容量によって分けられた第3サイクルの放電の容量の比から算出した。結果を、表13にまとめる。

#### 【0074】

【表13】

性化することにより得られた。

#### 【0077】テスト1

一のリチウムイオン電池が室温で充電/放電サイクルされた。全サイクルにおいて、電池は、充電電流が60mAに低下するまで、300mAの定電流で4.1Vに充電される。開放状態で1時間放置した後、電池は300mA（サイクル1～65）又は1.5A（サイクル66～600）の放電電流で2.75Vに放電される。放電後、電池は次のサイクルまでの間、開放状態で1時間放置される。サイクル結果は図7の曲線80に示す通りである。この結果は、本発明の4要素溶媒電解液で活性化されたリチウムイオン電池は、室温においては良好にサイクルしていることを示している。1Cの放電速度下、600サイクルを経た後においても、初期容量（極めて初期のサイクル）のおよそ70%の容量が維持された。

#### 【0078】テスト2

今回作製されたその他のリチウムイオン電池は、様々な状況の下でサイクルされた。充電条件はテスト1と同様であるが、放電条件は以下のように異なる。

【0079】a) サイクルの形態：サイクル1～5にかけては、300mAの電流で2.75Vに放電される。放電と充電の間には1時間の放置期間が設けられる。

【0080】b) 放電速度能力テスト：サイクル6～9にかけては、電池の放電速度能力は300mA（速度0.2C）、0.75A（速度0.5C）、1.5A（速度1.0C）及び3A（速度2.0C）の電流で電池を放電することにより検証された。このテストの結果\*

放電速度能力テスト

1. 4M LIPF<sub>6</sub>/EC:DMC:EMC:DEC=20:40:30. 4:9. 8

放電効率(%、0.2C放電速度を100とした場合)			
0.2C	0.5C	1C	2C
100	98.8	97.7	96.4

【0082】c) 自己放電/容量保持テスト：サイクル10～12にかけては、自己放電/容量保持テストがリチウムイオン電池において続けられた。サイクル10（図8におけるデータ点84）は通常のC/5充電及びC/5放電サイクルである。サイクル11（図8におけるデータ点86）では、電池は十分に充電され、33日間、開放状態で放置された。その後、この電池は300mAの電流で2.75Vに放電された。サイクル12（図8におけるデータ点88）は、サイクル10と同様※

自己放電/容量保持テスト

1. 4M LIPF<sub>6</sub>/EC:DMC:EMC:DEC=20:40:30. 4:9. 6

自己放電 (%)	容量保持 (%)
14.4	94.5

【0084】d) 低温放電能力テスト：サイクル13～25（図8における曲線88）にかけては、充電後、24時間、リチウムイオン電池は室温（RT）～-50℃の温度範囲において熱的に平衡な状態にされた。その後、電池は所望の温度の下、種々の放電電流で2.0Vの放電終止電圧（室温テストの場合は2.75V）に至るまで放電された。4時間以上室温において温められた後、電池はさらに2.75Vの放電終止電圧まで放電された。種々の条件下における放電効率は、指示温度にお

※を表14及び図8に示す。図8において、曲線82がサイクル1～9にかけての結果である。放電能力は速度0.2Cを効率100%とみなした場合に基いて計算された。表14のデータは、4要素溶媒電解液を用いた電池は、2Cのような高い速度であっても、96%以上の高効率で放電させることができることを示している。

【0081】

【表14】

※に行なった。自己放電速度は、サイクル10が済んだ、サイクル11の放電容量比率に基づいて計算された。結果を表15に示す。この結果は、十分に充電された状態の電池において、容量の約5.5%だけが、開放状態における33日間の室温での放置後において永久的に失われたことを示している。

【0083】

【表15】

ける放電容量比率及び個々のサイクルの容量全体についての放電速度に基づいて計算された。この結果を表16及び図8に示す。データは本発明の平衡状態の4要素溶媒電解液で活性化されるリチウムイオン電池は相当高い放電速度の下においても-50℃の低温で放電可能であるということを示している。また、高い放電効率が得られた。

【0085】

【表16】

## 低温放電効率

1. 4M LIPF<sub>6</sub>/EC:DMC:EMC:DEC=20:40:30. 4:9. 6

温度 (°C)	放電速度 (C)	効率 (%、室温を100とした場合)
室温	0. 2C	100.0
-20°C	0. 1C	95.2
	0. 2C	95.2
	0. 4C	93.9
	0. 8C	92.8
	1. 0C	92.0
-30°C	0. 1C	94.0
	0. 2C	92.9
	0. 4C	92.4
-40°C	0. 1C	91.2
	0. 2C	88.0
	0. 4C	83.4
-50°C	0. 1C	62.9

【0086】低温サイクルテスト：サイクル26～65にかけては、リチウムイオン電池は種々の温度でサイクルされた。しかしながら、このテストでは、電池は所望の温度で放電されただけでなく、それと同じ温度で充電された。全てのサイクルにおいて、充電電流が50mAに下がって来るまで、電池は150mA（速度0. 1C）の電流で4. 1Vに充電された。端子開放で1時間放置された後、電池は300mA（速度0. 2C）の放電電流で、端子電圧が2. 0Vに達するまで放電された。これは、-20°C、-30°C又は-37°Cの各温度下で行なわれた。また、室温下で行なわれたときの放電終止電圧は2. 75Vである。次のサイクルは、1時間放置された後に行なわれた。-20°C、-30°C、-37°C及び室温のそれぞれについて、10サイクルが得られた。結果は図8に示され、-20°Cでサイクルさせたときの結果が曲線92で、-30°Cでサイクルさせたときの結果が曲線94で、-37°Cでサイクルさせたときの結果が曲線96で、及び室温でサイクルさせたときの結果が曲線98である。本結果は、本発明の4要素溶媒電解液で活性化されるリチウムイオン電池が、-50°Cのような低温においても効率良く放電する能力があるだけでなく、（テストを行なった-37°Cのような）低温においても充電及び放電のサイクルをする能力があることを示している。

【0087】上記実施例より本発明のEC、DMC、DEC及びEMCの4要素混合物からなる電解液で活性化されたリチウムイオン電池は、従来の溶媒系電解液で活

性化される電極化学系の電池と比較して、同様のサイクル挙動及び低温度での優れた充電/放電能力を示すということが明らかにわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】DMC：EMCの初期混合比率に基づいた、DMC：EMC：DECの平衡混合物を示すグラフである。

【図2】室温で放電された本発明及び従来技術による数種の再充電可能な電池の平均放電速度効率から作成されたグラフである。

【図3】0°Cで放電された本発明及び従来技術による数種の再充電可能な電池の平均放電速度効率から作成されたグラフである。

【図4】-20°Cで放電された本発明及び従来技術による数種の再充電可能な電池の平均放電速度効率から作成されたグラフである。

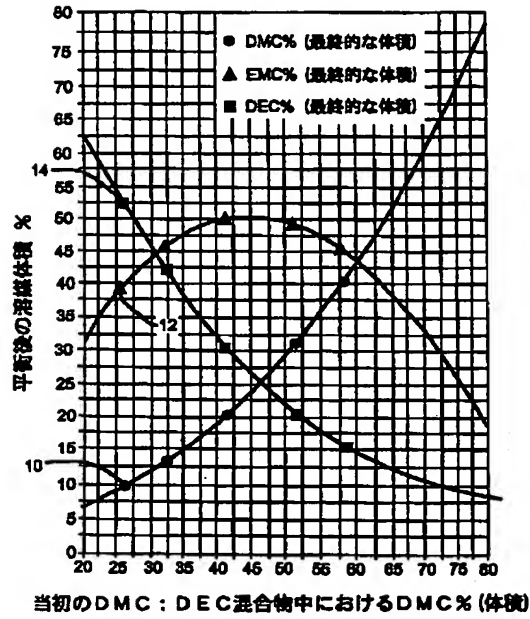
【図5】-40°Cで放電された本発明及び従来技術による数種の再充電可能な電池の平均放電速度効率から作成されたグラフである。

【図6】種々の温度でサイクルされた、図2～図5に示す放電された電池の平均放電効率から作成されたグラフである。

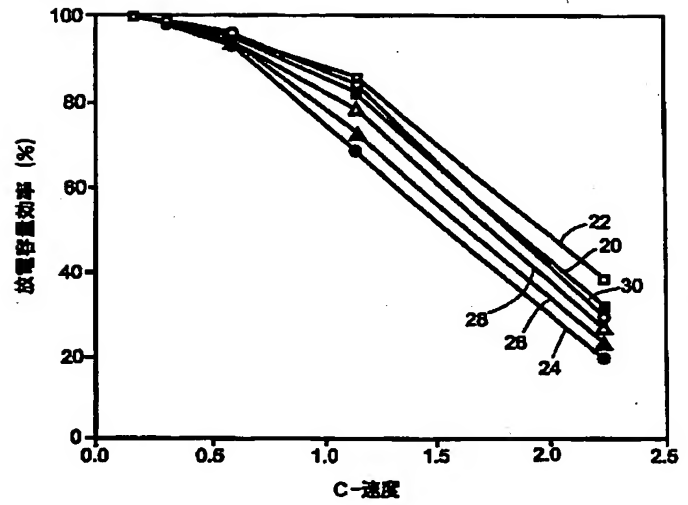
【図7】室温でサイクルされた本発明によるリチウムイオン電池から作成されたグラフである。

【図8】種々の温度及び放電速度の下で放電された、本発明によるリチウムイオン電池のサイクル結果から作成されたグラフである。

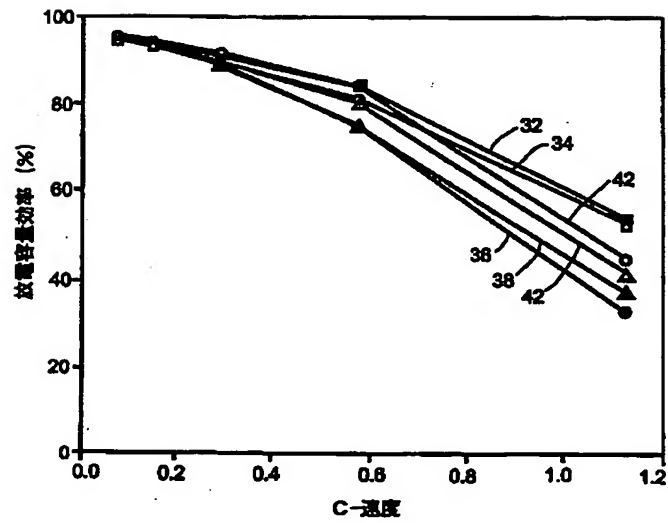
【図1】



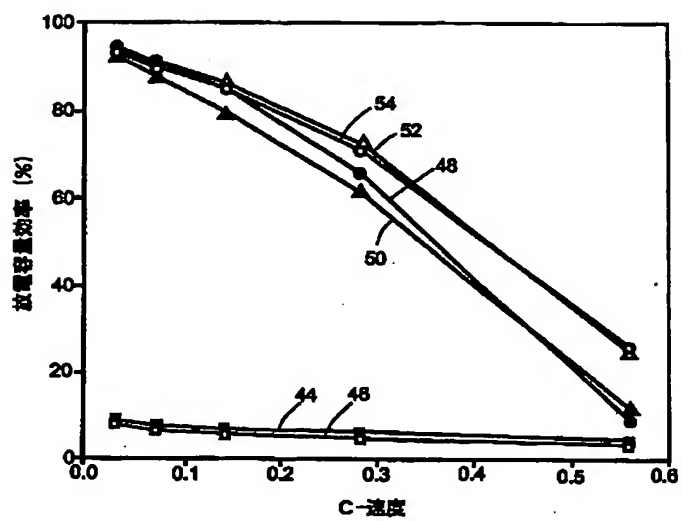
【図2】



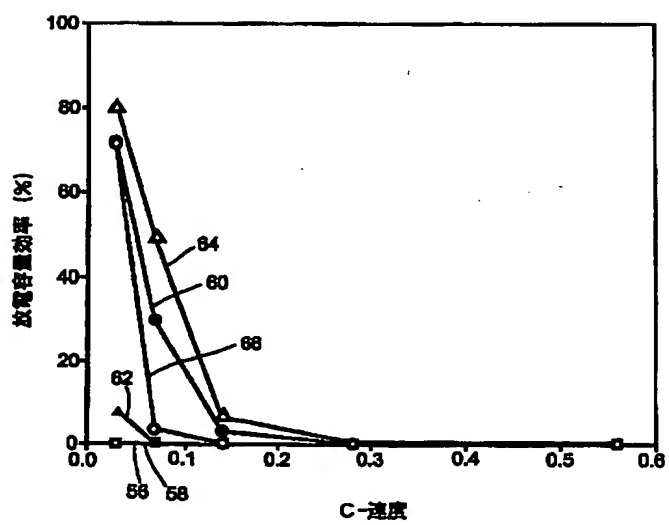
【図3】



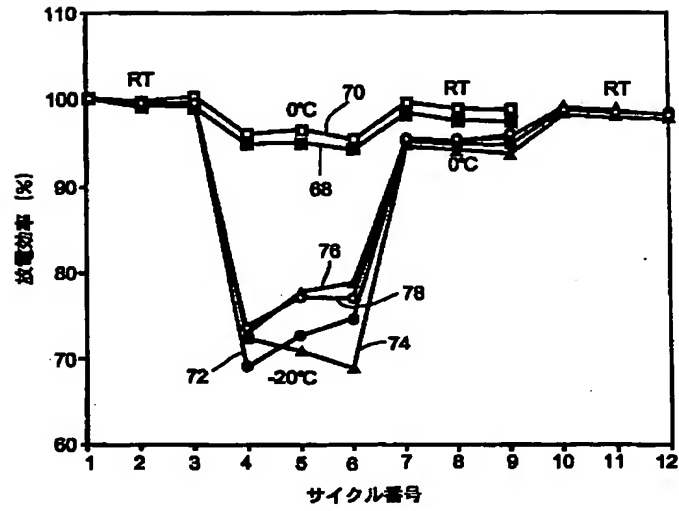
【図4】



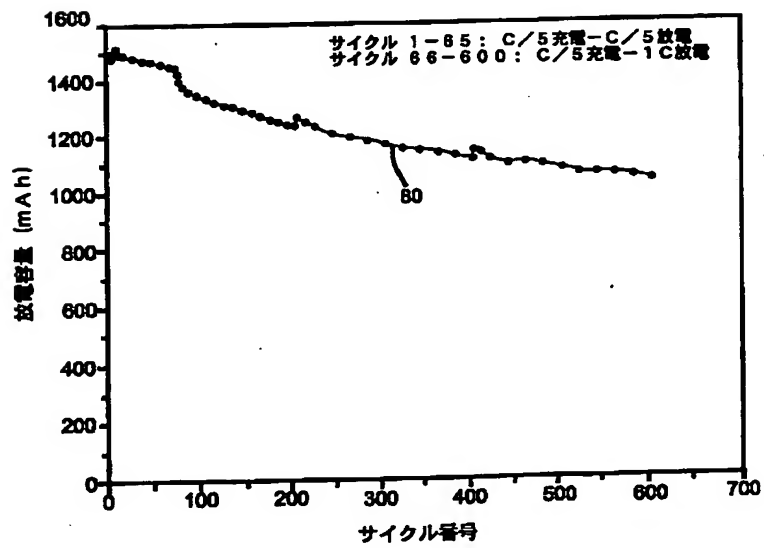
【図5】



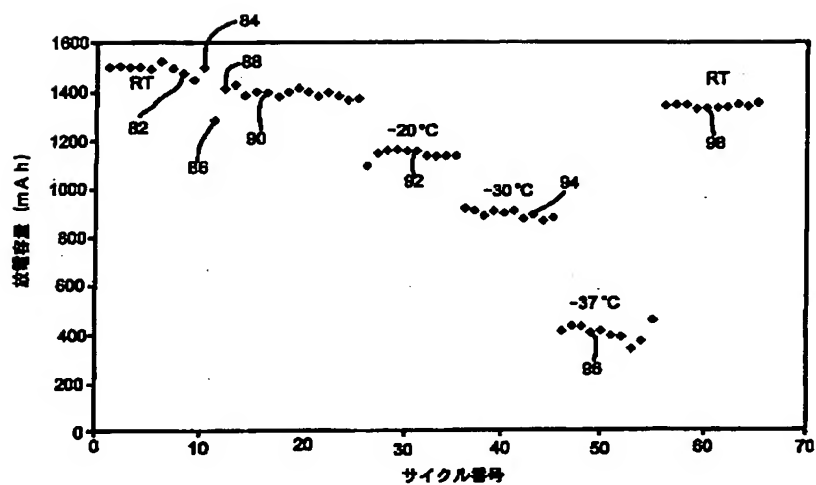
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 エスター エス、タケウチ  
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州 14051、  
 イースト アムハースト、サン ラファエ  
 ル コート 38

F ターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AL07  
 AL08 AM03 AM07 CJ08 DJ09  
 EJ11 HJ02  
 5H050 AA06 AA07 BA17 CA07 CA08  
 CA09 CB07 CB08 DA02 DA03  
 DA13 HA02